

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 43 13 715 A 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 F 20/16
C 08 F 2/44
C 08 F 4/40
C 08 J 9/30
C 08 L 33/12
C 08 K 3/22
C 08 K 3/36

⑳ Aktenzeichen: P 43 13 715.6
㉔ Anmeldetag: 27. 4. 93
㉕ Offenlegungstag: 3. 11. 94

DE 43 13 715 A 1

㉚ Anmelder:
Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉚ Erfinder:
Ittmann, Günter, 64823 Groß-Umstadt, DE; Krieg,
Manfred, Dr., 64289 Darmstadt, DE

㉔ Hochgefülltes, geschäumtes Polymermaterial

㉔ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochgefüllter, geschäumter Polymermaterialien auf Polymethylmethacrylatbasis zu einer geeigneten Form, wobei man eine Vorlösung VL aus 5-70 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 1 bis 15 Gew.-Teilen Polymethylmethacrylat-Praepolymerisat PP herstellt, in die unter hochtourigem Rühren unter Bildung einer Suspension der partikelförmige, anorganische Füllstoff FS in Anteilen von 30 bis 80 Gew.-% bezogen auf die gebildete Suspension eingetragen wird, mit der Maßgabe, daß in die Vorlösung oder in die Suspension gasförmige oder feste Kohlensäure in feiner Verteilung gleichmäßig eingebracht wird, worauf durch externes Erwärmen oder durch die Wärmetönung des durch einen Redox-Initiator ausgelösten Polymerisationsvorgangs das Kohlendioxid angetrieben wird während die Polymerisation abläuft und daß man nach Abschluß der Polymerisation Entformung vornimmt.

DE 43 13 715 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein hochgefülltes, geschäumtes Polymermaterial auf Polymethacrylatbasis.

Stand der Technik

Hochgefüllte Gießharze z. B. auf PMMA-Basis sind bereits seit längerer Zeit erfolgreich auf dem Markt eingeführt worden (vgl. EP 218 866; US-PS 3 847 865; US-PS 4 221 697, US-PS 4 251 576, US-PS 4 826 901; US-PS 4 786 660). Derartig mit mineralischen Füllstoffen angereicherte Polymer-Materialien, die z. B. für Küchenspülen, auf dem Sanitärgebiet sowie allgemein als Plattenmaterial auf dem Bausektor eingesetzt werden können, kommen insbesondere in den moderneren Ausführungsarten zwar in der Regel den Ansprüchen der Technik hinsichtlich Aussehen, Haltbarkeit, Bearbeitbarkeit, usw. nahe, es handelt sich aber um vergleichsweise schwere Werkstoffe. So kann zum Beispiel bei PMMA mit einem Füllstoffgehalt von 60–70 Gew.-% Siliciumdioxid bzw. Aluminiumhydroxid von einer Dichte um 1,8 g/cm³ ausgegangen werden.

Man hatte ziemlich frühzeitig Versuche zur Gewinnung von geschäumtem Polymermaterial angestellt.

Das DE-P 10 17 784 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung poröser, überwiegend aus PMMA bestehenden Formkörper, wobei dem aus Polymerisat und Monomeren bestehenden Gemisch wenigstens zur teilweisen Erreichung der vorgeschriebenen tiefen Temperatur und gleichzeitig zur Erzielung einer porigen Struktur des bei der Polymerisation entstehenden Gebildes Kohlendäureschnee einverleibt wird. In dem gleichen Patent wird erwähnt, daß der polymerisationsfähigen Masse Farbstoffe, Pigmente und bzw. oder Füllstoffe zugesetzt werden können. Eine allgemeine anwendbare Methode zur Herstellung poröser Formkörper besteht laut FR-PS 1 055 058 darin, thermoplastische Kunststoffe, die Gase gelöst enthalten, über ihren Erweichungspunkt zu erhitzen, wobei die Kunststoff-Matrix durch die sich expandierenden Gase aufgebläht wird. Weitere Schutzrechte betreffen geschäumtes Polymermaterial, bei dem das Treibgas durch Einwirkung einer wasserhaltigen Polymerkomponente auf eine Calciumcarbid-haltige Polymerkomponente erzeugt wird (Südafr. Patent 68.08312) oder Polymermaterialien, die mittels peroxidischer Verbindungen geschäumt werden (Japan-Kokai 78, 105 565; Chem. Abstr. 90, 39 662a; Japan Kokai 75, 151 278, Chem. Abstr. 84, 151 530h).

Aus dem EP 0 503 156 ist es bekannt, zur Herstellung von Gießharzen in eine gefüllte Suspension von Methylmethacrylat bis zu 50 Gew.-% Wasser zu emulgieren. Nach der Härtung wird der Wasseranteil durch Erhitzen aus dem Gießling ausgetrieben. Es hinterbleibt ein schaumartiges, hochgefülltes Material.

Aufgabe und Lösung

Die Herstellung hochgefüllten, geschäumten Polymethylmethacrylats, d. h. eines Materials mit mindestens 40 und bis zu 80 Gew.-% Anteil eines anorganischen Fillers, stellt die Technik vor qualitativ andere Aufgaben als beispielsweise die Herstellung "poröser, überwiegend aus Polymethacrylsäuremethylester bestehender Formkörper" gemäß der DE-PS 10 17 784. Es handelt sich dabei um eine Variante des Kammer-Polymerisationsverfahrens, wobei dem üblichen initiatorhaltigen Praepolymerisat unter Rühren Kohlendäureschnee in möglichst homogener Verteilung untergemischt und diese Mischung in die formgebende Kammer verfüllt wird. Unterhalb 0 Grad C ist die Mischung gießbar, beim Erwärmen geliert sie zu einer festen Masse. Der Stand der Technik eröffnete somit keinen unmittelbar gangbaren Weg zur Herstellung geschäumten, hochgefüllten Polymermaterials auf PMMA-Basis. Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt hochgefüllte, geschäumte Polymermaterialien aus Polymethylmethacrylatbasis herzustellen unter Beibehaltung der von Gießharzen zu fordernden Eigenschaften und unter Anlehnung an bewährte Technologien.

Es wurde nun gefunden, daß sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung der gestellten Aufgabe gut eignet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochgefüllter, geschäumter Polymermaterialien auf Polymethylmethacrylatbasis in einer geeigneten Form unter Verwendung von festem Kohlendioxid, wobei man von einer Vorlösung VL, hergestellt aus 70 bis 95 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 5 bis 30 Gew.-Teilen Polymethylmethacrylat-Praepolymerisat PP und 0 bis 5, gegebenenfalls 0,05–5 Gew.-Teilen eines bifunktionellen Vernetzers und 0 bis 5, gegebenenfalls 0,5 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-Teilen eines Silanisierungsmittels SI-M ausgeht. Zu dieser Vorlösung VL werden unter hochtourigem Rühren der partikelförmige anorganische Füllstoff FS in Anteilen von 30 bis 80 Gew.-% (bezogen auf das geschäumte Material als Endprodukt) eingetragen und darin Kohlendioxid in Form von Kohlendäureschnee bzw. Kohlendäureis (zerkleinert/gemahlen) in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf die gebildete Suspension bzw. als gasförmige Kohlendäure gleichmäßig verteilt und anschließend durch externes Erwärmen oder durch die Wärmetönung infolge des Polymerisationsvorgangs vorzugsweise mittels eines Redox-Initiator-Systems das Kohlendioxid austreibt während die Polymerisation abläuft und nach Abschluß der Polymerisation Entformung vornimmt. Die Einführung des Kohlendioxids kann in die Vorlösung VL oder in die gebildete Suspension erfolgen.

Als Praepolymerisat PP kommen z. B. die einschlägig verwendeten PMMA-Polymerisate in Frage, die gegebenenfalls untergeordnete Anteile, bis etwa 15 Gew.-% an zweckmäßig ausgewählten Comonomeren wie z. B. Methylacrylat enthalten können. Die Praepolymerisate haben üblicherweise eine Molmasse im Bereich 2×10^4 bis 4×10^5 Dalton [Bestimmt durch Size Exclusion Chromatography (SEC)]. Gegebenenfalls kann der Vorlösung auch ein Vernetzer, z. B. in Form des (Meth)acrylsäureesters mehrwertiger Alkohole in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Monomeren zugesetzt werden.

Als Füllstoffe FS eignen sich die einschlägig für Gießharze verwendeten feinteiligen anorganischen oder organischen Materialien. Zweckmäßig wird eine Korngröße von 200 µm Durchmesser, vorzugsweise 50 µm nicht überschritten. Bei Anwendung von Cristobalit als Filler sollen vorzugsweise mindestens 95% der Teilchen < 10 µm groß sein. Teilchen mit einer Größe von $\leq 0,1$ µm sollen nach Möglichkeit nicht mehr als 10% der gesamten Teilchenzahl ausmachen. Die Teilchengröße wird gemäß den üblichen Verfahren bestimmt (vgl. B. Scarlett in "Filtration & Separation" pg. 215, 1965). Zur Teilchengrößenbestimmung werden die jeweils größten Abmessungen der Partikel herangezogen. Bevorzugt werden kornförmige Partikel. Gelegentlich kann es vorteilhaft sein, die Partikel durch Erhitzen, etwa auf 150 Grad C, von adsorptiv gebundener Feuchtigkeit zu befreien. Die Füllstoffe FS können Naturprodukte oder synthetisch hergestellt sein. Die mechanischen Eigenschaften wie Härte, elastischer Schermodul bemessen sich nach dem vorgesehenen Anwendungszweck der Gießharze. Dabei kann die Einstellung eines elastischen Schermoduls von wenigstens 5 GNm⁻² vorteilhaft sein. Geeignet sind z. B. Mineralien wie Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide und Derivate z. B. Alkali- und Erdalkalidoppeloxyde und Erdalkalihydroxide, Tone, Siliciumdioxid in seinen verschiedenen Modifikationen, Silikate, Aluminosilikate, Carbonate, Phosphate, Sulfate, Sulfide, Oxide, Kohle, Metalle und Metallegierungen. Ferner sind synthetische Materialien wie Glasmehl, Keramik, Porzellan, Schlacke, feinverteiltes synthetisches SiO₂ geeignet. Genannt seien Kieselsäuremodifikationen wie Quarz (Quarzmehl) Tridymit und Cristobalit, sowie Kaolin, Talcum, Glimmer, Feldspat, Apatit, Baryte, Gips, Kreide, Kalkstein, Dolomit. Gegebenenfalls können auch Gemische von Füllstoffen angewendet werden. Der Füllstoffanteil an den Gießharzen beträgt vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%. Im allgemeinen wird ein Anteil von 80 Gew.-% nicht überschritten. Als Richtwert sei ein Füllstoffgehalt der Gießharze von > 50 und bis 80 Gew.-% angegeben. Die Herstellung der Füllstoffe in den zweckmäßigen Korngrößen kann nach den bekannten Verfahren erfolgen z. B. durch Brechen und Mahlen. Besonders bevorzugt ist Cristobalit neben Aluminiumhydroxid.

Bei einer bevorzugten Ausführungsart liegt die durchschnittliche Teilchengröße im Bereich 60–0,5 µm. Vorzugsweise liegt die Härte (nach Mohs: vgl. Römpf's Chemie-Lexikon, 9. Auflage, S. 1700, Georg Thieme Verlag 1990) der Füllstoffe FS im Falle des Cristobalits bei ≥ 6 , im Falle des Aluminiumhydroxids bei 2,5–3,5. Die Silanisierungsmittel SI-M dienen in an sich bekannter Weise als Haftvermittler zwischen Füllstoff und organischer Phase. Es können somit die aus dem Stand der Technik bekannten Organosilicium-Verbindungen eingesetzt werden [vgl. D. Skudelny Kunststoffe 77, 1153–1156 (1987); Kunststoffe 68 (1978); Firmenschrift Dynasilan®, Haftvermittler der Dynamit Nobel, Chemie].

In erster Linie handelt es sich um funktionelle Organosiliciumverbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe im Molekül. Der die ethylenisch ungesättigte Gruppe tragende funktionelle Rest ist im allgemeinen über ein C-Atom mit dem zentralen Siliciumatom verknüpft. Die verbleibenden Liganden am Silicium sind in der Regel Alkoxyreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wobei sich noch Etherbrücken im Alkylrest befinden können). Genannt seien z. B. die Vinyltrialkoxysilane. Die CC-Doppelbindung kann auch über ein oder mehrere Kohlenstoffatome mit dem Si-Atom verbunden sein, z. B. in Form der Allyltrialkoxysilane oder der α -Methacryloyloxypropyltrialkoxysilane. Auch Dialkoxysilane können verwendet werden, wobei am Si-Atom ein weiterer funktioneller Rest mit einer CC-Doppelbindung, meist des gleichen Typs, oder ein Alkylrest mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen gebunden ist. Es können auch verschiedene Typen von Organosiliciumverbindungen in der Organosilicium-Komponente vorhanden sein. Genannt seien z. B. das Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(methoxyethoxy)silan, Divinyldimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan oder α -Methacryloyloxypropyltris(methoxyethoxy)silan. Vorteilhafterweise werden die Organosiliciumverbindungen zusammen mit Katalysatoren vom Amintyp, insbesondere vom Typ der Alkylamine, mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, speziell mit n-Butylamin angewendet. Als Richtwert für die Anwendung des Amin-Katalysators kann 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% der Organosiliciumkomponente angenommen werden.

Im allgemeinen beträgt das Gewichtsverhältnis anorganischer Füllstoffe zu Organosiliciumverbindung 500 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise 50 \pm 25 : 1.

Durchführung der Erfindung

Die Durchführung des Verfahrens kann in Anlehnung an an sich bekannte technische Vorgehensweisen erfolgen. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt zunächst die Herstellung der Vorlösung VL in an sich bekannter Weise.

Die Vorlösung enthält zweckmäßig die Aminkomponente und das Silanisierungsmittel SI-M. Dann wird mit Hilfe eines Dissolvers der Füllstoff FS in die Vorlösung eingetragen und anschließend wird am Dissolver die auf diese Weise erhaltene Suspension dispergiert. Nach Beendigung der Silanisierungsreaktion wird zweckmäßig der Suspension ein Teil der Redox-Komponente des Redox-Initiators (vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967) zugesetzt und mit Hilfe eines Flügelrührers verteilt. Man kann – in Anlehnung an übliche Praktiken – auch einen Polymerisationsinhibitor wie z. B. ein sterisch gehindertes Phenol (vgl. Ullmanns Encyclopedia of Technology, 5th Ed. Vol. 20A, pg. 459–507, VCH 1992) und/oder ein Gleitmittel wie einen Phthalsäurediester oder Stearinsäure zusetzen. Anschließend wird Kohlendioxid zugegeben. Kohlendioxid kann sowohl als Kohlendioxidschnee, als gemahlenes CO₂-Eis bzw. als Gas zugesetzt werden, wobei auf eine gleichmäßige Verteilung Wert zu legen ist. Bei der Zugabe von Gas muß die günstigste Menge ermittelt werden. Ein Schluß von festem CO₂ auf die Gasmenge kann nicht direkt vorgenommen werden, da bei der Verwendung von festem CO₂ ein nicht unerheblicher Teil gasförmig aus der Suspension in den Luftraum austritt.

Sobald kein aus der Suspension austretendes Gas mehr wahrgenommen wird, können die restlichen Redoxkomponenten der Suspension unter Rühren zugesetzt werden. Während der nun einsetzenden, exothermen

Redoxpolymerisation oder — falls ausschließlich mit peroxidischen Initiatoren (s. Rauch-Puntigam, loc. cit) gearbeitet wird — als Folge externer Wärmezufuhr schäumt die Suspension während der Härtung auf.

Abschließend kann dann Entformung erfolgen. Insbesondere bei kontinuierlicher Herstellung des geschäumten Polymermaterials kann das Kohlendioxid auch der Vorlösung VL zugesetzt werden.

Die Suspensions-Herstellung erfolgt in den dafür geeigneten Mischaggregaten. Geeignete Typen stellen z. B. die Firmen Respecta/Düsseldorf/BRD oder Coudenhove & Hübner/Wien her.

Die Zugabe der Initiatoren kann vor dem Ausgang des Mischaggregats erfolgen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein in der Regel geschlossen-porig geschäumtes PMMA gewonnen. Nach bisherigen Ergebnissen zu urteilen, liegt die Dichte des geschäumten Kunststoffes, verglichen mit nicht-geschäumtem PMMA bei gleichem Filler-Anteil erheblich niedriger, gegebenenfalls bei der Hälfte.

Vorteilhafte Wirkungen

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in relativ einfacher Weise und im Anschluß an bewährte Technologie ein hochgefülltes, geschäumtes PMMA-Material erhalten werden.

Durch die geringere Dichte dieses Materials ergeben sich zahlreiche interessante Anwendungsmöglichkeiten.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

A. Herstellung einer hochgefüllten Suspension

Beispiel A-1

In 266,97 g Methylmethacrylat (MMA) und 0,03 g 2,4-Dimethyl-6-tert.butylphenol werden 60 g eines MMA-Polymerisats ($\eta_{\text{spez}}/c = 130-140$, Mw ca. 400 000, Produkt PLEXIGUM® M 920 der Fa. Röhm GmbH) bei ca. 50 Grad C innerhalb 5 Stunden gelöst und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. In dem so erhaltenen Sirup werden 5,0 g Stearinsäure und 3,0 g Glykoldimethacrylat gelöst. Am Dissolver (Produkt Dispermat® der Fa. VMA Getzmann/BRD) werden untermäßigem Rühren 332,5 g Aluminiumhydroxid mit einer mittleren Teilchengröße von 45 µm (Produkt ALCOA® C33 der Fa. ALCOA/USA) und danach 332,5 g Aluminiumhydroxid mit einer mittleren Teilchengröße von 8 µm (Produkt ALCOA® C333) in den Sirup eingetragen. Anschließend wird die Suspension mit dem Dissolver mit 12,5 m/s ca. 10 Minuten dispergiert.

B. Herstellung des geschäumten Polymermaterials

Beispiel B-1

In einem Polyethylenbecher ($\varnothing = 9$ cm, H = 15 cm) werden 700 g der hochgefüllten Suspension gemäß Beispiel A-1 abgewogen. Unter Rühren mit einem Flügelrührer werden bei ca. 25 Grad C 7 g Dibenzoylperoxid, 50%ig in Di-Butylphthalat (Produkt INTEROX® BP-50-FT der Fa. Peroxid Chemie GmbH) und 3,5 g Azo-bis-iso-butyronitril (Produkt INTEROX® NN IBN) zugegeben und gelöst. Unter Rühren werden anschließend 7,0 g CO₂-Schnee zur Suspension zugesetzt. Nach einer Rührzeit von 5 Minuten wird die Temperatur der Suspension gemessen.

Dann werden unter Rühren der Suspension 7,0 g N,N-Dimethyl-p-toluidin als 50%ige Lösung in MMA zugesetzt. Nach einminütiger Rührzeit wird der Rührer entfernt. Man erhält einen Polymerschaum, der in Tabelle 1 charakterisiert ist.

Beispiel B-2

Verfahren analog B-1. Anstelle von 7,0 g CO₂-Schnee werden 35,0 g CO₂-Schnee der Suspension zugegeben.

Beispiel B-3

Verfahren analog B-1. Anstelle von 7,0 g CO₂-Schnee werden 70,0 g CO₂-Schnee der Suspension zugesetzt.

Beispiel B-4

Verfahren analog B-1. Anstelle von 7,0 g CO₂-Schnee werden 140 g CO₂-Schnee der Suspension zugesetzt.

Tabelle 1

Angaben zu den Beispielen B-1 bis B-4

Beisp.	Zusatz CO ₂ -Schnee (%)	Temp. nach 5 min Rührzeit (Grad C)	Aushär- tungszeit (min)	Dichte des Schaums (g/cm ³)
B-1	1,0	+ 20	12	1,12
B-2	5,0	+ 10	15	0,84
B-3	10,0	- 5	20	0,66
B-4	20,0	- 15	Schaum bricht vor Aushärtung in sich zusammen	

Eigenschaften der geschäumten Polymermaterialien: Nach dem erfindungsgemäßen Vorgehen werden überwiegend geschlossenporige Schäume erhalten.

Wie die Abb. 1–3 zeigen, (Abb. 1: mit 5 Gew.-% CO₂-Schnee; Abb. 2: mit 5 Gew.-% CO₂-Eis, gemahlen; Abb. 3: mit 10 Gew.-% CO₂-Schnee) steigt die durchschnittliche Porengröße mit zunehmendem CO₂-Gehalt an. Aus der Abb. 4 geht die Abhängigkeit der Schaumstoff-Dichte von der CO₂-Zugabe hervor.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochgefüllter, geschäumter Polymermaterialien auf Polymethylmethacrylatbasis in einer geeigneten Form unter Verwendung von Kohlendioxid, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Vorlösung VL aus 5–70 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 1 bis 15 Gew.-Teilen Polymethylmethacrylat-Praepolymerisat PP herstellt, in die unter hochoberflächigem Rühren unter Bildung einer Suspension der partikelförmigen, anorganischen Füllstoff FS in Anteilen von 30 bis 80 Gew.-% bezogen auf die gebildete Suspension eingetragen wird, mit der Maßgabe, daß in die Vorlösung oder in die Suspension gasförmige oder feste Kohlensäure in feiner Verteilung gleichmäßig eingebracht wird, worauf durch externes Erwärmen oder durch die Wärmetönung des durch einen Redox-Initiator ausgelösten Polymerisationsvorgangs das Kohlendioxid ausgetrieben wird während die Polymerisation abläuft und daß man nach Abschluß der Polymerisation Entformung vornimmt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß feste Kohlensäure als Kohlensäureschnee oder als gemahlenes Kohlensäureeis in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf die gebildete Suspension eingebracht wird.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Füllstoff Aluminiumhydroxid eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Füllstoff Cristobalit eingesetzt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

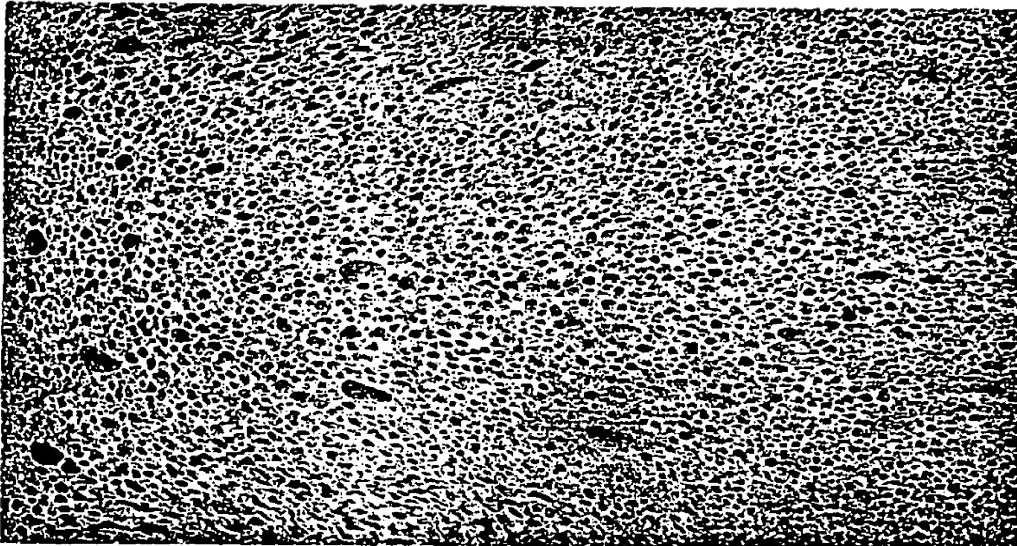
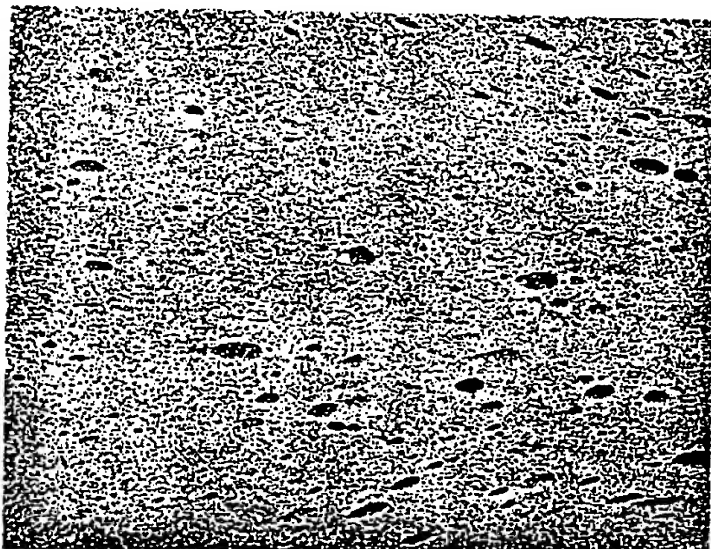


Abb. 2 10 % CO_2 -Schnee



5 % CO_2 -Schnee
Abb. 1

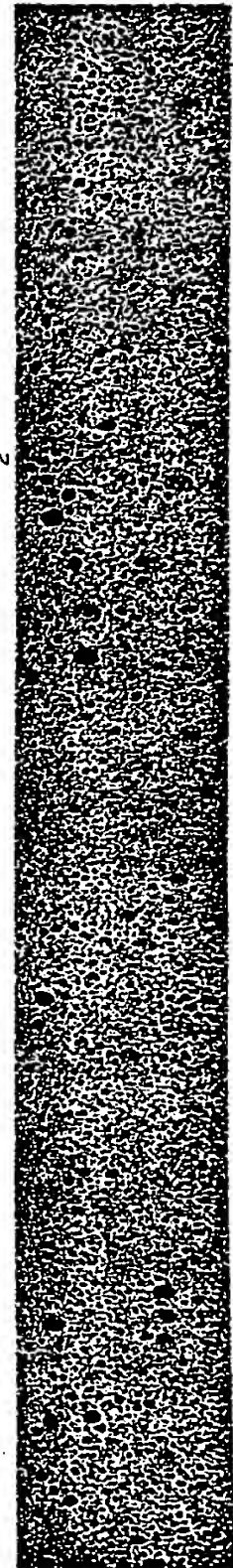


Abb. 3 5 % CO_2 -Eis (gemahlen)

